

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516116

(P2005-516116A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 3/10</b>	B 2 2 F 3/10	4 K O 1 8
<b>B 2 2 F 1/00</b>	B 2 2 F 1/00	
<b>B 2 2 F 3/20</b>	B 2 2 F 3/20	
<b>B 2 2 F 3/24</b>	B 2 2 F 3/24	

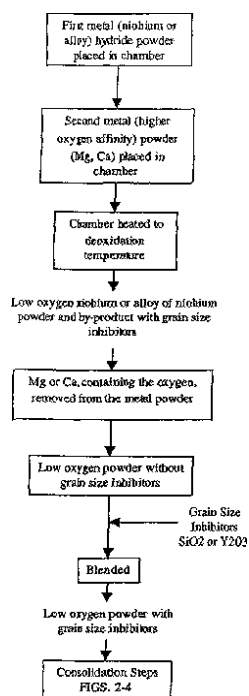
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-562348 (P2003-562348)	(71) 出願人	503153986
(86) (22) 出願日	平成15年1月21日 (2003. 1. 21)		ハー ツェー シュタルク インコーポレ
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月14日 (2004. 9. 14)		イテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/001823		アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュ
(87) 国際公開番号	W02003/062482		ートン インダストリアル プレイス 4
(87) 国際公開日	平成15年7月31日 (2003. 7. 31)		5
(31) 優先権主張番号	60/351, 146	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成14年1月23日 (2002. 1. 23)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化した結晶粒度の耐火金属粉末冶金による延伸材

## (57) 【要約】

金属粉末 (P / M) 延伸材および高温の用途に必要なとされるような耐火金属粉末の結晶粒度の安定化を達成するために共二次加工するための酸化物添加剤 (例えば、 $MgO$ 、 $SiO_2$  および  $Y_2O_3$ ) を用いる、低酸素量 (400 ppm未満) の耐火金属またはその合金から形成されたかかる延伸材の二次加工方法。1つのこのような延伸材は、結晶粒度の安定剤としての酸化物粒子を含有する僅かな結晶粒度を有するシートである。延伸材は、良好な機械的性質を有し、延伸材内での粉末の耐火金属繊維誘導体中の低い酸素含量を有し、大きな断片のシート (横方向の寸法) として入手可能である。金属粉末は、異なる方法によってシートバーに圧密され、この場合このシートバーは、50ポンド以上の質量を有することができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属延伸材を耐火金属粉末から製造する方法において、

(a) 低酸素量の耐火金属粉末を準備し；

(b) この粉末に粉末の圧密前に低酸素量の耐火金属粉末に対する結晶粒成長抑制剤を添加し；

(c) この粉末を熱間等静圧圧縮成形、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密し；

(d) その後に圧密された粉末に熱機械的処理を施し、それによって延伸材を形成させることを特徴とする、金属延伸材を耐火金属粉末から製造する方法。

10

## 【請求項 2】

耐火金属がニオブウムまたはニオブウム合金である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

耐火金属がハフニウム金属、モリブデン金属、レニウム金属、タンタル金属、タングステン金属、バナジウム金属およびジルコニウム金属、前記金属の合金、ならびにこれらの組合せ物から構成されている群から選択される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

粉末の圧密前に結晶粒成長抑制剤を (i) 抑制剤成分を粉末と配合するかまたは (ii) 脱酸素法の残分を配合することによって粉末に添加する、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

残分は、脱酸素法で形成される残分であり、マグネシウムは、ニオブウム粉末から酸素を捕捉するために添加され、酸化マグネシウムは、脱酸素法の間に形成される、請求項 4 記載の方法。

20

## 【請求項 6】

抑制剤成分は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  およびこれらの混合物から構成されている群から選択される、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 7】

低酸素量のニオブウム粉末は、約 400 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

低酸素量のニオブウム粉末は、約 300 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 1 記載の方法。

30

## 【請求項 9】

低酸素量のニオブウム粉末は、約 200 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

低酸素量のニオブウム粉末は、約 100 ppm ~ 約 150 ppm の酸素含量を有する、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 11】

低酸素量のニオブウム粉末は、約 100 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 1 記載の方法。

40

## 【請求項 12】

延伸材は、酸化物粒子を含有するシートである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 13】

延伸材は、箔である、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 14】

延伸材は、少なくとも 100 ポンドの質量を有するシートである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 15】

安定化された結晶粒度を有する延伸材において、

50

- ( a ) 低酸素量の耐火金属粉末を準備し；
- ( b ) この粉末に粉末の圧密前に低酸素量の耐火金属粉末に対する結晶粒成長抑制剤を添加し；
- ( c ) この粉末を熱間等静圧圧縮成形、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密し；
- ( d ) その後に圧密された粉末に熱機械的処理を施し、それによって延伸材を形成させることよりなる方法から製造された、安定化された結晶粒度を有する延伸材。

【請求項 16】

耐火金属は、ニオブウムまたはニオブウム合金である、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

耐火金属がハフニウム金属、モリブデン金属、レニウム金属、タンタル金属、タングステン金属、バナジウム金属およびジルコニウム金属、前記金属の合金、ならびにこれらの組合せ物から構成されている群から選択されている、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 18】

粉末の圧密前に結晶粒成長抑制が、粉末に抑制剤成分を配合するかまたは ( i i ) 脱酸素法の残分を配合することによって粉末に添加されたものである、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 19】

残分が、脱酸素法で形成された残分であり、マグネシウムが、ニオブウム粉末から酸素を捕捉するために添加されたものであり、酸化マグネシウムが、脱酸素法の間に形成されたものである、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 20】

抑制剤成分が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  およびこれらの混合物から構成されている群から選択されたものである、請求項 18 記載の延伸材。

【請求項 21】

低酸素量のニオブウム粉末が、約 400 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 22】

低酸素量のニオブウム粉末が、約 300 ppm 未満の酸素含量を有する、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 23】

延伸材がシートまたは箔である、請求項 15 記載の延伸材。

【請求項 24】

金属延伸材をニオブウム粉末から製造する方法において、

- ( a ) 約 400 ppm 未満の酸素含量を有する低酸素量のニオブウム粉末を準備し；
- ( b ) この粉末に粉末の圧密前に低酸素量のニオブウム粉末に対する結晶粒成長抑制剤を、抑制剤成分または ( i i ) 脱酸素法の残分を配合することによって添加し、この場合この残分は、脱酸素法で形成された残分であり、マグネシウムは、ニオブウム粉末から酸素を捕捉するために添加され、酸化マグネシウムは、脱酸素法の間に形成され、
- ( c ) この粉末を熱間等静圧圧縮成形、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密し；
- ( d ) その後に圧密された粉末に熱機械的処理を施し、それによって延伸材を形成させることを特徴とする、金属延伸材をニオブウム粉末から製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に元素状金属およびその合金を含む耐火金属の粉末から製造された金属延伸材（および二次加工された部材）、ならびによりいっそう詳述すれば、延伸材中ならびに高温作用の使用法および／または高温二次加工法に掛けられる二次加工部材中での結晶粒度の安定化のための酸化物ドーパントの使用に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

耐火金属の使用者は、タンタルをニオブと置換することに長年に亘って興味を抱いていた。このようにタンタルを置換するための1つの駆動力は、タンタルの価格ならびに制限された有用性である。多数の延伸材は、二次加工における高温への暴露および/または使用を含む。高温は、結晶粒成長を引き起こし得る。種々の用途において、このような結晶粒成長の結果としての大きな粒子は、材料の性能にとって有害である。これは、タンタルのためのニオブウム置換の1つの制限であった。耐火金属粉末の制限は、二次加工されたニオブウムおよびその合金としてよりいっそう少ない強度および硬度を含む。

## 【 0 0 0 3 】

通常、興味の範囲は、合成ダイヤモンドを製造するために使用されるような炉部材、焼結トレーおよび深絞り成形されたカップを含む。これらの製品は、小さな粒径を有する材料を必要とする。炉部材は、特に機械的性質の早期の劣化を阻止するために、運転の間、僅かな結晶粒成長を有することができる材料を必要とする。

## 【 0 0 0 4 】

通常、添加物または他の人工産物の合金化に基づき安定化された結晶粒度を有するタンタル材料は、線材またはシートに使用される。1つの実施態様または相互作用の状態において、 $\text{SiO}_2$  は、粒子安定剤として使用される。結晶粒度の安定化されたタンタル粉末冶金 (P/M) 材料のためのかかる製造法 (耐焼結) の欠点は、この材料がタンタルのための30ポンドのロットサイズおよびニオブウムのための約15ポンドのロットサイズに制限されることにある。それぞれタンタルを1000ポンドまでおよびニオブウムを500ポンドまでのロットサイズを製造することが望ましい。

## 【 0 0 0 5 】

大きなP/Mシート寸法/ストリップ長にとって常用の製造法は、同様に低いレベルの酸素含量および良好な機械的性質を有するシートの長い一片またはシートの長いコイルを提供することは不可能である。

## 【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、低酸素含量を有する大量のロット中で耐火金属を二次加工するため、および低酸素含量を有する生じた延伸材を提供するための粉末冶金 (P/M) 法を提供することである。

## 【 0 0 0 7 】

更に、本発明の目的は、延伸材および場合によってはインゴットソース材料で達成される場合よりも微細な粒子および減少された結晶粒成長を有する延伸材のためにP/Mソースを提供することである。

## 【 0 0 0 8 】

前記目的は、一般に耐火金属、よりいっそう詳述すれば、ニオブおよびその合金に適用可能である。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の上記目的ならびに他の目的および利点は、下記に記載されたように本発明によって達成される。

## 【 0 0 1 0 】

## 発明の概要

本発明は、(a) 低酸素量の耐火金属粉末を準備し、(b) この粉末に粉末の圧密前に低酸素量の耐火金属粉末に対する結晶粒成長抑制剤を添加し、(c) この粉末を熱間等静圧圧縮成形、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密し、(d) その後圧密された粉末に熱機械的処理を施し、それによって延伸材を形成させることを特徴とする、金属延伸材を耐火金属粉末から製造する方法に関する。また、本発明は、このような方法から製造された製品に関する。

## 【 0 0 1 1 】

結晶粒成長抑制剤は、抑制剤、例えば圧密前の $\text{SiO}_2$  および $\text{Y}_2\text{O}_3$  を配合することによってかまたはニオブウム粉末から酸素を捕捉するためにマグネシウムが添加され、脱

10

20

30

40

50

酸素法の中に酸化マグネシウムを形成させる場合の脱酸素法の残分を配合することによってニオブウム粉末に添加される。

【 0 0 1 2 】

この粉末は、熱間等静圧圧縮成形（HIPing）、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密される。このような圧密法は、数百ポンドまで、例えば五百ポンド、千ポンドまたはそれ以上の質量を有する適当な P / M シートバーを提供することができる。P / M シートバーのその後の熱機械的処理法は、インゴットソースからの金属についてのさらに P / M 誘導された耐火金属と同様に適用される。

【 0 0 1 3 】

本発明は、高温への暴露の間にニオブウム P / M シート中で結晶粒成長を阻止する。低酸素量のニオブウム粉末（約 4 0 0 p p m 未満、好ましくは約 2 0 0 p p m 未満）は、出発材料として必要とされる。高い酸素含量を有する粉末は、十分な密度に圧密されることができずおよび / または良好な機械的性質を生じないであろう。 10

【 0 0 1 4 】

好ましい実施態様の詳細な記載

本発明は、（ a ）低酸素量の耐火金属粉末を準備し；（ b ）この粉末に粉末の圧密前に低酸素量の耐火金属粉末に対する結晶粒成長抑制剤を添加し；（ c ）この粉末を熱間等静圧圧縮成形、押出法または別の熱機械的作業法によって圧密し；（ d ）その後に圧密された粉末に熱機械的処理を施し、それによって延伸材を形成させることを特徴とする、金属延伸材を耐火金属粉末から製造する方法に関する。また、本発明は、このような方法から製造された製品に関する。 20

【 0 0 1 5 】

低酸素量のニオブウム粉末は、任意の粉末であることができ、この粉末は、本発明により使用される場合には、使用者に本発明の対象を適合させることができる。本発明の安定化された結晶粒度を有する金属粉末は、好ましくは米国特許第 6 2 6 1 3 3 7 号明細書に記載されたような次の方法により製造され、この場合この米国特許明細書は、参考のために記載されている。ニオブウム合金が使用されてもよい。

【 0 0 1 6 】

他の実施態様においては、ニオブウム粉末を使用する代わりに、ハフニウム金属、モリブデン金属、ニオブウム粉末、レニウム金属、タンタル金属、タングステン金属、バナジウム金属およびジルコニウム金属から選択された耐火金属から製造された粉末を使用することができる。また、前記金属の合金が使用されてもよい。 30

【 0 0 1 7 】

図 1 に示されているように、低酸素量のニオブウム粉末および結晶粒成長抑制剤粉末（例えば、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）は、配合され、結晶粒度抑制剤を有する低酸素量の粉末を形成する。図 2 ~ 4 には、マスターブレンドを用いての圧密工程が説明されている。配合および圧密の物理的方法は、粉末金属シートバー中での結晶粒成長抑制粒子の均一な分布を達成する。粉末は、米国特許第 6 2 6 1 3 3 7 号明細書に記載の方法によってこの米国特許明細書の記載と同様に製造される。

【 0 0 1 8 】

前記粉末は、配合され、望ましい合金組成物を製造する。次に、粉末は、排気された容器中でシールされ、望ましい温度に加熱され、押出比が少なくとも 8 : 1 であるような程度に押し出される。これは、ニオブウム粉末および含まれる抑制剤を完全に圧密する程度に行なわれる。容器は、ローリング操作のまさに直前または直後に除去されることができ 40

【 0 0 1 9 】

上記方法は、最終材料中でのよりいっそう安定な結晶粒度、均一な材料特性（例えば、極限引張強さおよび硬度）、低い製造費、繊維寸法の良好な制御、ならびに合金変態によって重要な柔軟性および性質の制御という利点を提供することができる。

【 0 0 2 0 】

ニオブウムおよび粒子抑制剤、例えばシリコンの粉末配合物から製造されたニオブウムシートは、結晶粒成長、極限引張強さおよび硬度について試験された。試験結果は、下記の第1表中に示されている。

【0021】

【表1】

第1表

シリコン (ppm)	1065°C @90分 (ASTM)	1150°C @180分 (ASTM)	1300°C @180分 (ASTM)	極限引張強さ (KSI)	硬度 (VICKERS)
0	9.5	9.5	7.5	49.3	114
150	9.5	9.0	8.0	50.3	117
300	9.5	9.5	8.5	49.5	125
Nb I/M	5.5	<1	<1	32	72

10

【0022】

0 ppm、150 ppmおよび300 ppmの結晶粒成長抑制剤、有利にシリコンを有するP/Mシートは、0.015インチの厚さに熱機械的に処理され、1065で90分間アニール化され、約ASTM 9.5の結晶粒度を生じる。ニオブウムシートは、インゴット冶金(I/M)により同じアニール熱処理条件下で約ASTM 5.5の結晶粒度を生じた。P/MおよびI/Mの試験試料は、1150で180分間および1300で180分間付加的なアニール熱処理に掛けられた。P/M試験試料は、ASTM 1よりも粗い結晶粒度を生じるI/M試験試料と比較してASTM 7.0よりも大きな結晶粒度を生じた。

20

【0023】

付加的に、49.3 KSI、50.3 KSIおよび49.5 KSIのよりいっそう高いP/Mの極限引張強さならびに114 VHN、117 VHNおよび125 VHNの硬度は、32 KSIの極限引張強さならびに72 VHNの硬度を有する典型的なI/M材料を上回る重要な改善を示す。PM材料の微細な結晶粒度および改善された引張強さおよび熱処理後の硬度は、大量の変形が二次加工の間に必要とされる用途、例えば深絞り成形されたダイヤモンドカップまたはキャパシタ容器において、I/M材料と比較して著しい利点を有する。

30

【0024】

また、配合された粉末は、図2に示されているように、被覆加工および押出よりも先に棒材に等静圧圧縮成形されることができ、この方法の利点は、圧密を補助しかつ押出毎に収量を増加させるために押出前に高い質量をコンパクトに設定することができるであ

40

【0025】

次に、図1によれば、水素化ニオブウム粉末は、真空チャンバー中に装入され、この場合この真空チャンバーは、酸素に対して高い親和性を有する金属、例えばカルシウムまたはマグネシウム、好ましくはマグネシウムを含む。好ましくは、出発水素化粉末は、約1000 ppmよりも少ない酸素含量を有する。このチャンバーは、脱水素温度に加熱され、水素が除去され、次に脱酸素温度に加熱され、約400 ppm未満、好ましくは200 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下の目標の減少された酸素含量を有するニオブウムまたはニオブウム合金の粉末が生じる。更に、酸素を含有するマグネシウムは、蒸発およびその後の粉末の選択的な化学抽出または溶解によって金属粉末から除去される

50

。

【0026】

例えば、酸素400ppm未満を有するニオブウム粉末は、アルゴンの部分的圧力下で水素化ニオブウムの脱酸素によって製造されることができ、水素化ニオブウム粉末は、マグネシウム0.3質量%と配合され、排気されている真空炉レトルト中に装入され、アルゴンで充填される。炉内の圧力は、アルゴン流および真空ポンプの運転により約100μmで設定された。

【0027】

炉温度は、約50の増加分で約650への勾配を成し、温度が等しくなるまで維持され、次に約50の増加分で950までの勾配を成す。温度が950と等しくなった際に、この温度は、約2時間維持される。このような維持の後、炉は、運転停止される。炉が冷却されたら直ちに、粉末含量は、前記レトルトから除去される。

【0028】

次に、酸素を含有するマグネシウムは、酸抽出によって金属粉末から除去され、300ppm未満の酸素含量を有する生じるニオブウム粉末が生産される。

【0029】

上記の記載と同様に、ニオブウムの形成された粉末金属製品を製造する方法において、金属水素化物粉末は、約400ppm未満の酸素含量に脱酸素される。粉末は、圧密され、約400ppm以下または約300ppm以下または約200ppmまたは約100ppm以下の酸素含量を有するニオブウム製品またはニオブウム合金製品を形成するが、しかし、多数の粉末冶金の目的のためには、約100ppm~150ppmの酸素含量を有するニオブウム製品またはニオブウム合金製品が形成される。本発明によれば、安定化された結晶粒度を有する形成された耐火金属製品(ニオブウム製品)は、任意の公知の粉末冶金技術により、上記に記載された処理と同様に、金属水素化物粉末から製造されることができる。

【0030】

前記製品を形成するために使用される粉末冶金技術の例は、以下のように行なわれ、この場合複数の工程は、性能に関連して記載されている。任意の次の1つの技術または一連の技術は、本発明に利用されることができる：冷間等静圧圧縮成形、焼結、封入、熱間等静圧圧縮成形および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、焼結、熱間等静圧圧縮成形、熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、封入、熱間等静圧圧縮成形および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、封入および熱間等静圧圧縮成形；封入および熱間等静圧圧縮成形；冷間等静圧圧縮成形、焼結、封入、押出および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、焼結、押出および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、焼結および押出；冷間等静圧圧縮成形、封入、押出および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、封入および押出；封入および押出；機械的処理、焼結および押出；冷間等静圧圧縮成形、焼結、封入、鍛造および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、封入、鍛造および熱機械的処理；冷間等静圧圧縮成形、封入および鍛造；冷間等静圧圧縮成形、焼結および鍛造；冷間等静圧圧縮成形、焼結および圧延；封入および鍛造；封入および圧延；冷間等静圧圧縮成形、焼結および熱機械的処理；機械的圧縮および焼結；ならびに機械的圧縮、焼結、再圧縮および再焼結；圧密、加熱および変形の他の組合せが利用されてもよい。

【0031】

安定化された結晶粒度を有する形成されたニオブウム製品の製造は、図3に示されているように。種々の種類の公知のニオブウム粉末の冷間等静圧圧縮成形によって達成されることができ、1つのコンパクト品を形成し、引き続いて熱間等静圧圧縮成形(HIPing)工程が続き、コンパクト品を緻密にし、次にさらなる緻密化および結合の完結のために粉末状コンパクト品に熱機械的処理を施すことによって達成されることができ、好ましくは、結晶粒度抑制剤を有するニオブウム粉末は、一平方インチ当たり60000ポンドで矩形または好ましくは円形の断面を有するコンパクト品に冷間等静圧圧縮成形され、次に気密に封入され、一平方インチ当たり40000ポンドおよび1300で4時間、熱間

等静圧圧縮成形される。HIP処理されたコンパクト品は、封入されずに、熱機械的処理工程によってシートまたは箔に変換される。

【0032】

300ppm未満の酸素含量を有するニオブウム粉末を用いてのまさに冷間等静圧圧縮成形、焼結および熱機械的処理の図4に示されたのと同様の方法は、一平方インチ当たり6000ポンドで棒形状のプレフォームに冷間等静圧圧縮成形することによって行なわれる。このプレフォームは、1500で2時間、約0.001Torr未満の真空中で行なわれ、約95%の理論的密度(Th)の密度および酸素約400ppm未満を有するプレフォームを生じる。焼結されたプレフォームは、熱機械的処理工程によってシートおよび箔に変換されている。

10

【0033】

熱間押出および熱機械的処理によって安定した結晶粒度を有する形成されたシートまたは箔の製造は、400ppm未満の酸素含量を有するニオブウム粉末を出発粉末として使用することにより行なうことができる。この粉末は、気密に封入されることができ、さらに矩形または好ましくは円形のダイを通して1000で押し出され、4000ppm未満の酸素含量を有する押し出された製品を製造する。押し出された製品は、熱機械的処理によってシートまたは箔に変換されることができる。

【0034】

400ppm未満の酸素含量を有するニオブウムシートまたは箔は、冷間等静圧圧縮成形、熱間押出および熱機械的処理によって製造されることができる。冷間等静圧圧縮成形によって形成された、このコンパクト品は、気密に封入されることができ、さらに1000で押し出され、約300ppmの酸素含量を有する押し出された製品を製造し、この場合この製品は、熱機械的処理工程によってシートおよび箔に変換されることができる。

20

【0035】

安定した結晶粒度を有するニオブウム製品は、機械的圧縮、焼結、再圧縮および再焼結によって製造されることができる。

【0036】

400ppm未満の酸素含量を有するニオブウム粉末配合物は、出発粉末として利用されることができる。この出発粉末は、ダイ中に装入され、一軸圧縮を用いて機械的に圧縮される。更に、圧縮されたペレットは、約0.001Torr未満に排気された真空中で1500で2時間焼結される。更に、焼結されたペレットは、再圧縮され、約0.001Torr未満に排気された真空中で1500で2時間、再焼結される。

30

【0037】

再焼結されたペレットは、約400ppm未満の酸素含量を有し、熱機械的処理に適しており、形成されたニオブウム製品を製造する。

【0038】

1つの実施態様において、銅製容器または鋼製容器は、ニオブウム粉末で充填され、排気され、気密に封止され、ダイを通して押し出され、10:1の押出比を生じる。銅製容器は、酸処理によって除去され、押し出された棒材は、熱機械的処理され、シート状金型の平面部に入る。別の実施態様において、鋼製容器は、ニオブウム粉末で充填され、排気され、気密に封止され、HIP処理される。鋼製容器は、機械加工によって除去され、HIP処理された一片は、熱機械的処理され、シート状金型の平面部に入る。

40

【0039】

アニールは、2つの変形工程の間での材料の加工性を改善するために使用されてもよいし、最終アニールが不要であるけれども、再結晶によって結晶粒度および組織を調整するために使用されることができる。粉末を圧密法(通常、粉末を高温で環境から保護するため)の間に被覆加工する場合には、容器は、ニオブウムに結合される。

【0040】

別の実施態様において、本方法は、良好な機械的性質および小さく安定した結晶粒度を有し、シート製造業者のために常用のP/M方法よりも高い収量、典型的には50ポンド

50



以下を可能にする大きな寸法（１００ポンドを上廻る）のＰ／Ｍシートを提供する。非球面状の粒子を有し、ＦＡＰＤ（Fisher Average Particles Diameter）２５０μｍ未満の寸法を有する、４００ppm未満、好ましくは１５０ppm未満の低酸素量のニオブウム粉末は、本明細書中に記載された処理毎に提供される。酸素の高い含量を有する粉末は、完全に緻密に圧密にされることは不可能であるし、および／または良好な機械的性質を生じないであろう。粉末は、ＨＩＰ処理（hot isostatic pressing）または押出によって完全に緻密に圧密にされる。圧密の２つの方法は、数百ポンドになるまでの質量を有する適当なＰ／Ｍシートバーを提供することができる。

#### 【００４１】

Ｐ／Ｍシートバーの熱機械的処理は、標準法と同様である。

10

#### 【００４２】

数多くの変法および変形は、本発明から逸脱することなく明らかに形成させることができる。従って、本明細書中に記載された本発明の形式は、単に説明のためだけであり、本発明の範囲を制限することを意図するものでないことは、明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【００４３】

【図１】安定化された結晶粒度の粉末を形成させるための本発明による方法を示すフローチャート。

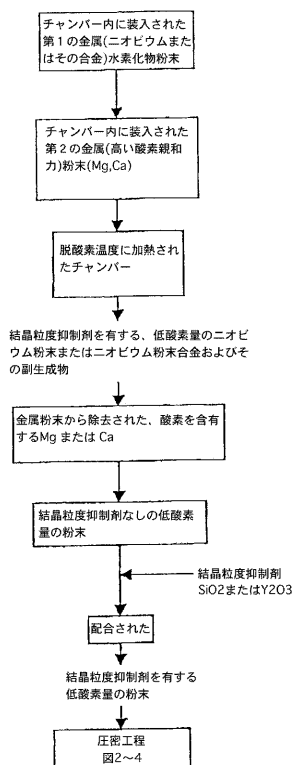
【図２】安定化された結晶粒度の粉末から形成された製品を形成させるための圧密工程の１例を示すフローチャート。

20

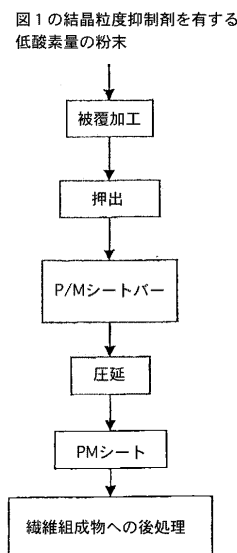
【図３】安定化された結晶粒度の粉末から形成された製品を形成させるための圧密工程の１例を示すフローチャート。

【図４】安定化された結晶粒度の粉末から形成された製品を形成させるための圧密工程の１例を示すフローチャート。

#### 【図１】

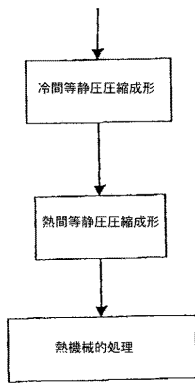


#### 【図２】



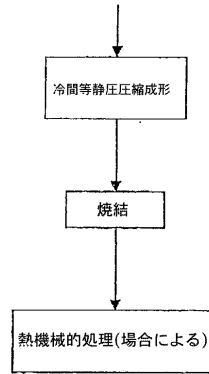
【 図 3 】

図1の結晶粒度抑制剤を有する  
低酸素量の粉末



【 図 4 】

図1の結晶粒度抑制剤を有する  
低酸素量の粉末



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/01823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C22C32/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 261 337 B1 (KUMAR PRABHAT) 17 July 2001 (2001-07-17) cited in the application column 1, line 38 - line 41 column 3, line 13 - line 24; claims 1-10; example 1	1-24
A	R.F.CHENEY: "Sintering of refractory metals", METALS HANDBOOK, ASM, 9TH ED. VOL. 7, 1984, PAGES 389-393, METALS PARK, OHIO, US XP002245862 page 391, column 2, line 51 - line 60	1-24
A	US 4 950 327 A (ECK RALF ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) claims 1,2,7	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  30 June 2003		Date of mailing of the international search report  15/07/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Schruiers, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/01823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6261337	B1	17-07-2001	AU 7063600 A	13-03-2001
			BR 0007018 A	03-07-2001
			CA 2346957 A1	22-02-2001
			CN 1322157 T	14-11-2001
			CZ 20011740 A3	13-02-2002
			EA 2736 B1	29-08-2002
			EP 1200218 A1	02-05-2002
			WO 0112364 A1	22-02-2001
			US 2003056619 A1	27-03-2003
			US 2002041819 A1	11-04-2002
US 4950327	A	21-08-1990	AT 386612 B	26-09-1988
			AT 15887 A	15-02-1988
			WO 8805830 A1	11-08-1988
			DE 3865259 D1	07-11-1991
			EP 0299027 A1	18-01-1989
			JP 1502680 T	14-09-1989
			JP 2609212 B2	14-05-1997

---

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ポール アール エイモン  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ ブリッジウォーター タングルウッド ドライヴ 20  
 (72)発明者 ハワード ヴィ ゴールドバーグ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ フラミンガム ダナ ロード 34  
 (72)発明者 リチャード マーレン  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ エアー イースト メイン ストリート 1  
 (72)発明者 トーマス エー モース  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ メルローズ スピアー ストリート 71  
 (72)発明者 ブラッパハット クマー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ フラミンガム パインウッド ドライヴ 31  
 (72)発明者 ヘニング ウーレンフォート  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ ケンブリッジ フランクリン ストリート 566 アパー  
 トメント 3

Fターム(参考) 4K018 AA19 AA21 AA40 EA01 EA11 EA31